ASPECTOS FISICOQUÍMICOS DE SUSTANCIAS PURAS Y MEZCLAS

UNIDAD 16. PROPIEDADES FÍSICAS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

)Qué fuerzas mantienen unidas las moléculas?

Desempeño Esperado: El estudiante identifica los tipos de fuerzas intermoleculares e intramoleculares que mantienen unidas las moléculas y hace inferencias sobre algunas de las propiedades de compuestos orgánicos, como punto de fusión, ebullición y solubilidad.

1. INTRODUCCION

Las propiedades físicas de un compuesto dan indicaciones valiosas sobre su estructura y, al revés, la estructura de una sustancia a menudo nos dice qué propiedades físicas esperar de ella. Algunas de las propiedades físicas a tener en cuenta son: polaridad del compuesto, punto de fusión, punto de ebullición, fuerzas intermoleculares (interacciones dipolo-dipolo) y solubilidad.

2. FUERZAS INTERMOLECULARES

¿Qué tipos de fuerzas mantienen juntas a las moléculas neutras?. Se ha podido demostrar que son de naturaleza electrostática, es decir, cargas positivas atraen cargas negativas. Hay tres clases de fuerzas intermoleculares: *interacciones ión-ión, dipolo-dipolo* y *fuerzas de London o de Van der Waals*.

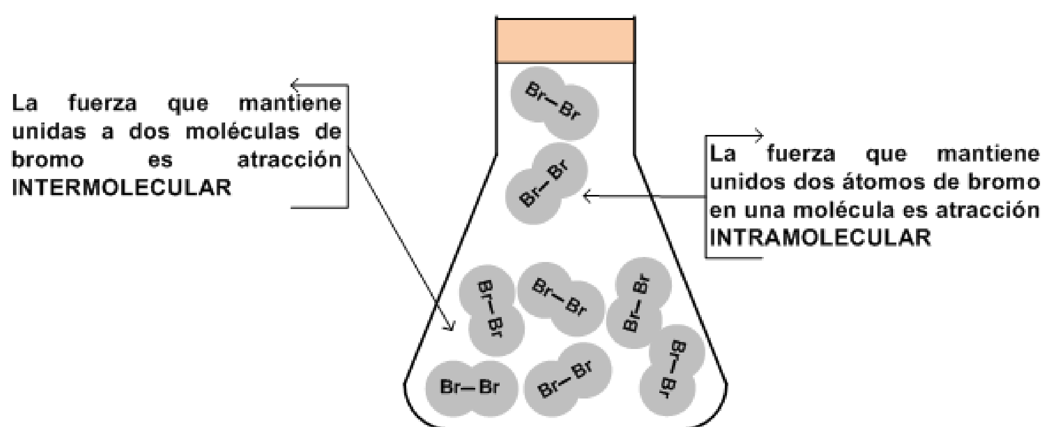


Figura 1. Atracciones intermoleculares e intramoleculares.

Los compuestos iónicos, como por ejemplo el cloruro de sodio, están constituidos por iones positivos sodio e iones cloruro negativos, los que se alternan de un modo muy regular. En tres dimensiones, cada ión positivo está rodeado equidistantemente por seis iones negativos: uno a cada lado, uno arriba y otro abajo, uno al frente y otro detrás. Igual sucede con cada ión negativo. Por esta razón, no existe una molécula de cloruro de sodio, un ión sodio no "pertenece" a un ión cloruro en particular; seis iones lo atraen por igual (ver figura 2).

Así, el NaCl forma cristales en los que las unidades estructurales son iones. Esto sucede en todos los sólidos iónicos. El cristal es una estructura extremadamente rígida y fuerte, puesto que las fuerzas electrostáticas que mantienen a cada ión en posición son poderosas. Se necesita en el caso

del NaCl una temperatura de 801^0C para fundir esta sal.

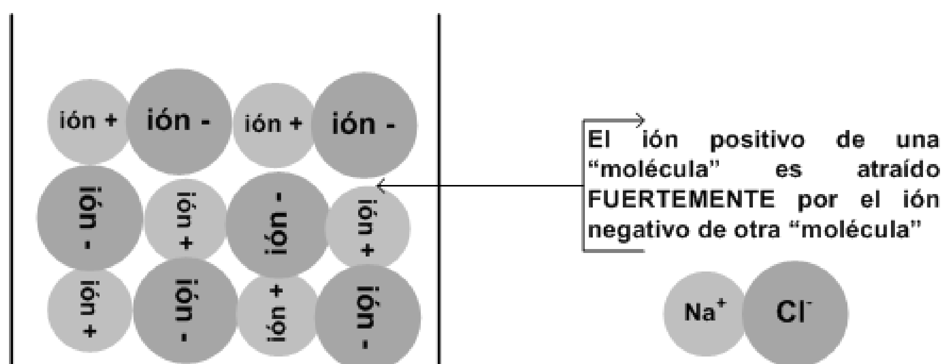


Figura 2. Fuerzas de atracción entre compuestos IÓNICOS. En estos compuestos los puntos de fusión y ebullición son muy altos. Ejemplo NaCl

Un tipo de atracción dipolar particularmente fuerte, es el *puente de hidrógeno*, en el cual un átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente y al otro con fuerzas puramente electrostáticas. La energía de esta fuerza de atracción es mucho más débil que la del enlace covalente, pero es más fuerte que otras atracciones dipolo-dipolo. En las fórmulas el puente de hidrógeno se indica por puntos. Veamos:

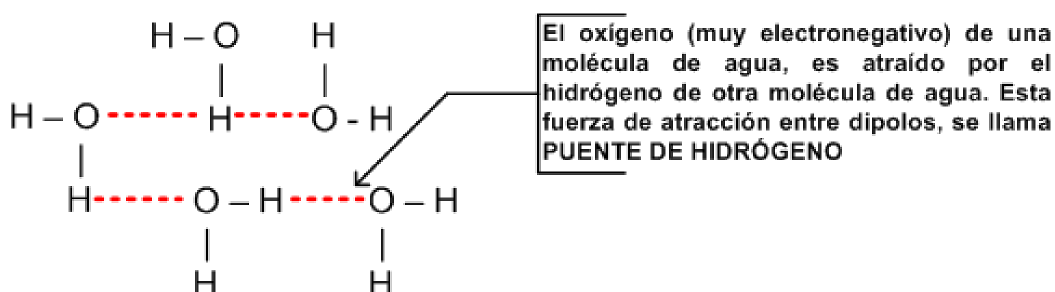


Figura 3. Puente de Hidrógeno. Se presenta entre compuestos que tienen hidrógeno unido a elementos muy electronegativos (F, Cl, N, O). Esta propiedad influye en los puntos de fusión y ebullición y en la solubilidad.

Para que un puente de hidrógeno sea importante, ambos átomos electronegativos deben ser del tipo FON (Flúor, oxígeno, Nitrógeno y Cloro) y estos unidos a Hidrógeno.

El puente de hidrógeno ejerce efectos profundos sobre el punto de fusión, la solubilidad de compuestos y en las formas de moléculas gigantes (proteínas y ácidos nucleicos). Por ejemplo la forma en espiral de las moléculas de α-queratina y colágeno, que confiere resistencia a la lana y al pelo y da tenacidad a los tendones y a la piel. El puente de hidrógeno es responsable de que la espiral del DNA sea doble, lo que permite la auto duplicación de moléculas, que es la base de la herencia.

Las interacciones dipolo-dipolo se estudiaron en grado 10 (Enlace químico). Recordemos que la molécula de agua es polar, la suma vectorial de los dos dipolos no es cero, estos dipolos se pueden representar como se ilustra a continuación (ver figura 4).

Como resultado de esta interacción dipolar, las moléculas polares generalmente se unen entre sí más firmemente que las no polares de peso molecular comparable.

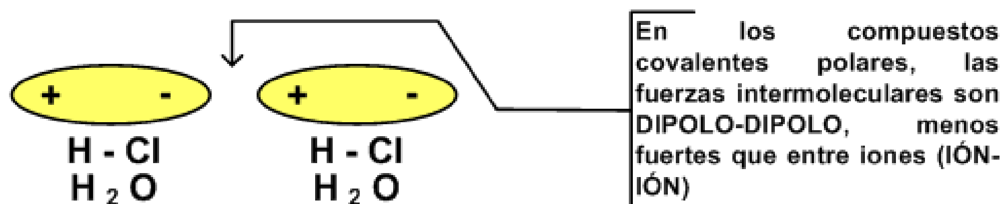


Figura 4. Fuerzas de atracción entre compuestos COVALENTES POLARES. En estos compuestos los puntos de fusión y ebullición son medianamente altos, pero menores que en los compuestos iónicos. Ejemplo HCl y H_2O.

En los compuestos covalentes apolares (como los alcanos) se ha podido demostrar la existencia de fuerzas entre las moléculas de estos compuestos, puesto que aún estas sustancias pueden solidificar. Tales atracciones se conocen como *fuerzas de London o de Van der Waals*, su existencia ha sido demostrada por la mecánica cuántica y podemos describir su origen aproximadamente como sigue: la distribución promedio de carga en torno a una molécula de compuesto covalente (ejemplo, el CH_4 de la Figura 5) es simétrica, de modo que el dipolo resultante es cero. Sin embargo, los electrones se desplazan, de modo que, en un instante de tiempo, esa distribución probablemente se distorsiona, por lo que existirá un pequeño dipolo momentáneo, el cual afectará la distribución electrónica en otra molécula cercana del compuesto; el extremo negativo del dipolo tiende a repeler electrones y el positivo a atraerlos, es decir, *induce* un dipolo de orientación opuesta en la molécula vecina. A pesar de que los dipolos momentáneos e inducidos cambian constantemente, resulta una atracción neta entre ambas moléculas; estas fuerzas de London son de muy corto alcance: sólo actúan entre las partes de moléculas diferentes que están en contacto íntimo, es decir, entre sus superficies.

3. PUNTO DE FUSIÓN

En un sólido cristalino las partículas que actúan como unidades estructurales -iones o moléculas- se hallan ordenadas de algún modo muy regulares y simétricas; hay un arreglo geométrico que se repite a través de todo el cristal.

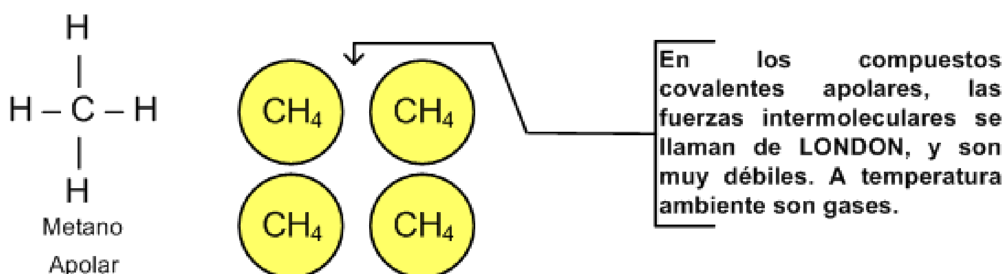
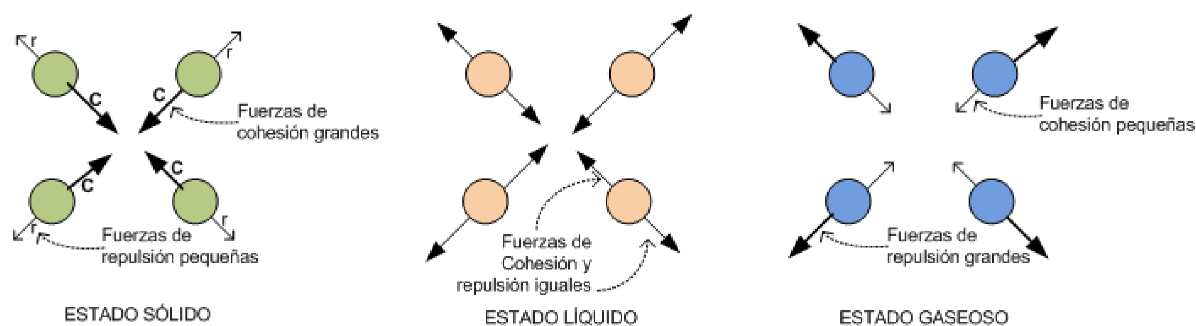


Figura 5. Fuerzas de atracción entre compuestos COVALENTES APOLARES. En estos compuestos los puntos de fusión y ebullición son muy débiles. Las moléculas se mantienen en estado gaseoso.

Fusión es el cambio del arreglo ordenado de partículas en el retículo cristalino a uno más desordenado que caracteriza a los líquidos (Ver figura). La fusión se produce cuando se alcanza una temperatura en la que la energía cinética de las partículas es suficientemente grande como para vencer las fuerzas que las

mantienen en sus lugares.



Un compuesto no iónico, es decir covalente, no forma enrejados cristalinos, aquí si se forman unidades estructurales llamadas moléculas (ver figuras 3, 4 y 5). Las fuerzas de atracción son mucho más débiles. En el NaCl se debe suministrar energía para romper la fuerza de atracción entre Na^+ y Cl^- para fundir el metano no se debe suministrar energía para romper enlaces entre carbono e hidrógeno; sólo necesitamos proveer la suficiente para separar moléculas de CH_4 entre sí. El metano funde a -183^{0}C.

4. PUNTO DE EBULLICIÓN

Aunque en un líquido las partículas tienen un arreglo menos regular y mayor libertad de movimiento que en un cristal, cada una de ellas es atraída por muchas otras. La ebullición implica la separación de moléculas individuales, o pares de iones con carga opuesta, del seno del líquido. Ver las figuras 3 y 4. Esto sucede, cuando se alcanza una temperatura suficiente para que la energía interna de las partículas alcance a superar las fuerzas de cohesión que las mantienen en el líquido.

En el estado líquido la unidad de un compuesto iónico (Figura 2) nuevamente es el ión, cada uno de los cuales es retenido firmemente por varios otros de carga opuesta. Nuevamente, no hay nada que podamos considerar apropiadamente como una molécula. Se necesita mucha energía para que un par de iones con carga opuesta pueda abandonar el líquido; la ebullición sólo se produce a temperatura muy alta. El NaCl hierve a 1413^{0}C. En el estado gaseoso tenemos un *par iónico*, el cual puede considerarse como una molécula de cloruro de sodio.

En el estado líquido la unidad de un compuesto no iónico (caso del CH_4, Figura 5) es nuevamente la molécula. Aquí, las débiles fuerzas intermoleculares -interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals - son más fáciles de vencer que las fuerzas interiónicas considerables de los compuestos iónicos, por lo que la ebullición se produce a temperaturas mucho más bajas. El metano, compuesto no polar, hierve a -165^{0}C, y aún el HCl, polar, a sólo -85^{0}C.



Figura 6. Crece el punto de fusión y de ebullición de acuerdo con las fuerzas intermoleculares presentes en el compuesto

De acuerdo con éste análisis, se concluye que los estados sólido, líquido y gaseoso están caracterizados

por el balance entre las fuerzas de atracción y dispersión presentes en las moléculas y los tipos que las caracterizan: ión-ión, dipolo-dipolo, etc. Figura 6.

5. ¿CÓMO CAMBIAN LOS PUNTOS DE FUSIÓN Y EBULLICIÓN EN LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS?

Las variables que se deben tener en cuenta, además de las ya estudiadas, es decir las fuerzas intermoleculares e intramoleculares, son:

a. ¿La cadena es lineal o ramificada?
b. La masa molecular. Es evidente que entre dos compuestos de la misma familia, digamos un hidrocarburo, tiene punto de fusión y ebullición más elevado el que tiene mayor masa molecular.

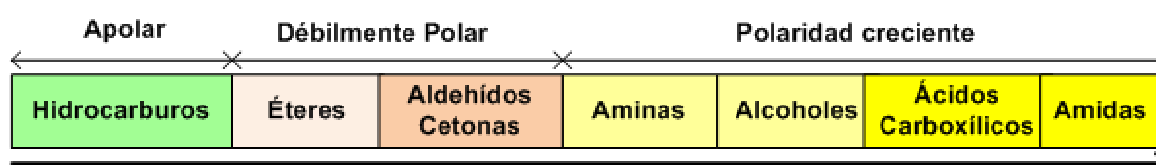


Figura 7. Crece el punto de fusión y de ebullición de acuerdo con las fuerzas intermoleculares presentes en el compuesto

Al comparar los puntos de fusión y ebullición de las funciones orgánicas, la figura 7 nos indica cómo cambian, dependiendo de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, las aminas, los alcoholes, los ácidos y las amidas forman puentes de hidrógeno, por lo es de esperar que tengan estas propiedades más altas que los hidrocarburos.

En la figura 8 es evidente que entre más ramificado es un compuesto, menos punto de ebullición tiene. Así, el n-pentano es un líquido a temperatura ambiente (25^{0}C), mientras que el neopentano es un gas.

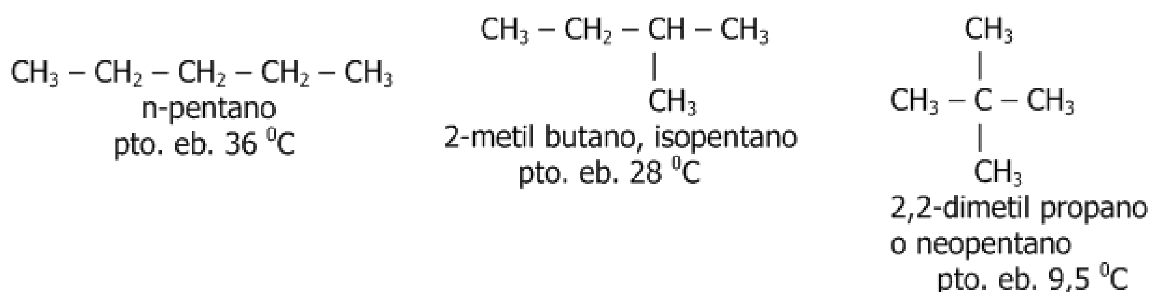


Figura 8. El punto de fusión y ebullición es alto en cadenas lineales y disminuye a medida que aumentan las ramificaciones

La masa molecular también influye en el punto de fusión y ebullición. Veamos:

metano	etano	propano	n-butano	n-decano	n-octadecano
-162 ^{0}C	-88,5 ^{0}C	-42 ^{0}C	-0 ^{0}C	174 ^{0}C	308 ^{0}C

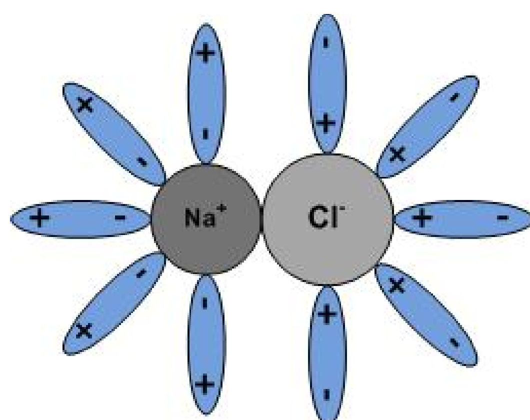
Figura 9. El punto de ebullición aumenta con el peso molecular. Este es el caso de los alcanos lineales

6. SOLUBILIDAD

Cuando se disuelve un sólido o un líquido, las unidades estructurales -iones o moléculas- se separan una de otra y el espacio entre ellas pasa a ser ocupado por moléculas del solvente. Durante la disolución, tal como en la fusión y en la ebullición, debe suministrarse energía para vencer las fuerzas interiónicas o intermoleculares.

¿De dónde proviene esta energía? La que se requiere para romper los enlaces entre las partículas del soluto es aportada por la formación de uniones entre partículas de soluto y moléculas de solvente: las fuerzas atractivas antiguas son reemplazadas por nuevas.

Se necesita una cantidad considerable de energía para vencer las poderosas fuerzas electrostáticas que sostienen un retículo cristalino. Sólo el agua y otros solventes muy polares son capaces de disolver apreciablemente compuestos iónicos. ¿Qué tipo de enlaces se forman entre iones y un solvente polar? Por definición, una molécula polar tiene un extremo positivo y otro negativo; por consiguiente, hay atracción electrostática entre un ion positivo y el extremo negativo de una molécula de solvente, como también entre un ion negativo y la parte positiva de otra unidad de solvente, atracciones que se llaman enlaces ion-dipolo. Cada uno de éstos es relativamente débil pero en conjunto aportan suficiente energía para vencer las fuerzas interiónicas en el cristal. En la solución, cada ion está rodeado por muchas moléculas de solvente, por lo que se dice que está solvatado; si el solvente es agua, se dice que el ión está hidratado.
Tal como en los estados sólidos y líquido, la unidad de una substancia como el cloruro de sodio en solución es el ion, aunque en este caso está hidratado (ver figura 10).



El compuesto iónico NaCl, es rodeado por los dipolos de la molécula de agua. La fuerza de atracción entre los dos iones de la sal se va debilitando poco a poco. Finalmente se tienen los iones Na^+ y Cl^- separados y rodeados por moléculas de agua (iones acuosos o hitratados).

Figura 10. Solubilidad en agua de un compuesto iónico. Ejemplo de una fuerza de atracción ión-dipolo.

Para que un solvente pueda disolver compuestos iónicos debe tener también una constante dieléctrica elevada, o sea, debe poseer propiedades altamente aislantes para disminuir la atracción entre iones de carga opuesta una vez que se encuentren solvatados.

El agua debe sus relevantes propiedades como solvente de substancias iónicas no sólo a su polaridad y a su elevada constante dieléctrica, sino también a otro factor: contiene el grupo -OH, por lo que puede formar puentes de hidrógeno. Es capaz de solvatar tanto cationes como aniones: a los primeros, en su

polo negativo (esencialmente sus electrones no compartidos); a los segundos, por medio de puentes de hidrógeno.

Las características de solubilidad de los compuestos no iónicos están determinadas fundamentalmente por su polaridad. La figura 11 nos sirve para analizar la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos. Compuestos no polares o débilmente polares se disuelven en solventes no polares o apenas polares. "Una substancia disuelve a otra similar" es una regla empírica sumamente útil. El metano es soluble en tetracloruro de carbono porque las fuerzas que mantienen unidas las moléculas de metano entre si, como también a las del tetracloruro de carbono, son reemplazadas por otras muy similares, las que unen las moléculas del tetracloruro de carbono al metano.

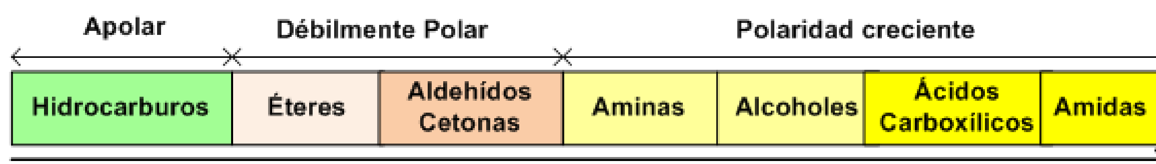


Figura 11. La solubilidad en agua de los compuestos orgánicos cambia de insoluble en los hidrocarburos, a muy soluble en las aminas, alcoholes, ácidos y amidas.

Ni el metano ni el tetracloruro de carbono son apreciablemente solubles en agua, cuyas moléculas muy polares se atraen mutuamente por interacciones dipolares considerables, los puentes de hidrógeno; por otra parte, sólo podría haber fuerzas atractivas muy débiles entre las moléculas de agua y las de metano o de tetracloruro, no polares.

El compuesto orgánico muy polar metanol, CH_3OH, en cambio, es bastante soluble en agua; los puentes de hidrógeno entre moléculas de ambas substancias pueden reemplazar fácilmente los puentes de hidrógeno muy similares entre diferentes moléculas de metanol o de agua. Ver figura 11.

Veremos que parte importante de la química orgánica se ocupa de las reacciones entre compuestos no iónicos (generalmente orgánicos) y las substancias iónicas (inorgánicas y orgánicas), por lo que se debe elegir un solvente en que se disuelvan ambos reactivos. El agua es un mal solvente para la mayoría de las substancias orgánicas, dificultad que puede superarse por adición de otro, como el metanol.

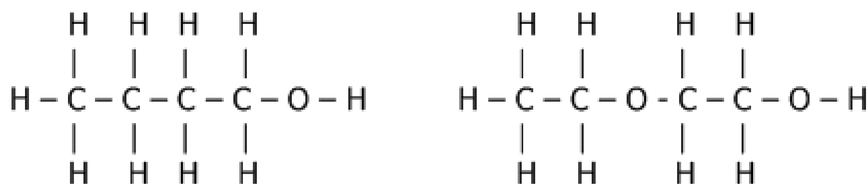
Solventes tales como el agua y el metanol se denominan solventes próticos: contienen hidrógeno unido a oxigeno o nitrógeno, por lo que es apreciablemente ácido. Por medio de puentes de hidrógeno, tales solventes tienden a solvatar aniones en forma particularmente intensa; y sucede que los aniones son, generalmente; la parte importante de un reactivo.

7. ACTIVIDADES DE MEJORAMIENTO

7.1. De los compuestos siguientes, ¿cuáles serán iónicos y cuáles no? Escriba una fórmula electrónica para cada uno.

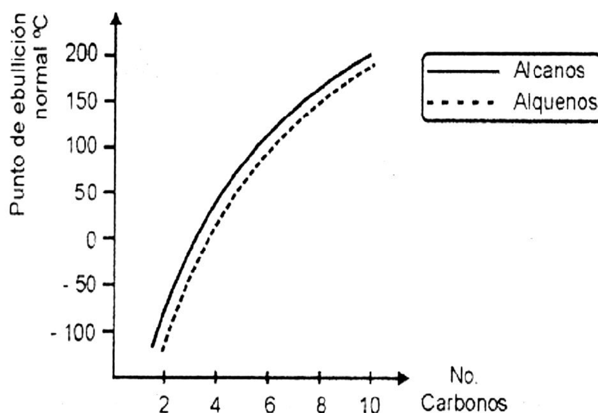
(A) $MgCl_2$ (B) CH_2Cl_2 (C) ICl (D) NaOCl (E) $SiCl_4$

7.2. El alcohol n-butílico (p.e. 118^0) tiene un punto de ebullición mucho más elevado que el de su isómero éter etílico (p.e. 35^0); sin embargo, ambos compuestos tienen la misma solubilidad en agua.



¿Cómo explica estos hechos? Sugerencia: Los ángulos de enlace C – O – C en los éteres son ligeramente menores de 180 ^{0}. También consulte la figura 7.

RESPONDA LAS PREGUNTAS 7.3. Y 7.4 DE ACUERDO CON LA SIGUIENTE INFORMACIÓN.



El gráfico representa el punto de ebullición contra el número de carbonos, para los 10 primeros alcanos y alquenos normales o lineales.

7.3. De la gráfica se puede concluir que

A. El punto de ebullición disminuye a medida que se avanza en las series
B. Los 4 primeros miembros de las series son gases a temperatura ambiente.
C. Las fuerzas de atracción entre moléculas son mayores en alquenos que en alcanos
D. A mayor peso molecular en alcanos y alquenos menor punto de ebullición.

7.4. El aumento gradual del punto de ebullición como se observa en la gráfica se puede explicar por el aumento

A. en la polaridad de las moléculas
B. en la movilidad de las moléculas
C. en el carácter iónico del compuesto
D. de las fuerzas intermoleculares

7.5. Pronostica en cuáles de los siguientes compuestos se dan puentes de hidrógeno

A. CH_3-O-CH_3
B. CH_3-F
C. CH_3-Cl

D. CH_3-NH_2

7.6. Pronostica cuáles de los siguientes compuestos son solubles en agua

A. CH_3-O-CH_3
B. CH_3-F
C. CH_3-Cl
D. CH_3-NH_2